



09/19/97

LAW OFFICES

SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PLLC

2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
WASHINGTON, D.C. 20037-3202
TELEPHONE (202) 293-7060
FACSIMILE (202) 293-7860

140 EL CAMINO REAL
MENLO PARK, CA 94025
TELEPHONE (415) 925-5800
FACSIMILE (415) 925-6606

September 19, 1997

TOEI NISHI SHIMBASHI BLDG. 4F
18-5, NISHI SHIMBASHI 1-CHOME
MINATO-KU, TOKYO 105, JAPAN
TELEPHONE (03) 3503-3760
FACSIMILE (03) 3503-3756

BOX: PATENT APPLICATION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Re: Application of Shunji ARAKI and Kazuhiro YANAGISAWA
RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING SAID RUBBER COMPOSITION
Our Reference: Q46849

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above including a Japanese language specification and claims. The English language translation of the application, requisite U.S. Government filing fee, executed Declaration and Power of Attorney and Assignment will be submitted at a later date.

The Government filing fee is calculated as follows:

Total Claims	15 - 20 =	0 x \$22 =	\$ 000.00
Independent Claims	0 - 3 =	0 x \$80 =	\$ 000.00
Base Filing Fee	(\$770.00)		\$ 770.00
Multiple Dep. Claim Fee	(-\$260.00)		\$ 000.00
TOTAL FILING FEE			\$ 770.00

Priority is claimed from:

Japanese Patent ApplicationFiling Date

8-335973

December 16, 1996

The priority document will be submitted at a later date.

Respectfully submitted,
SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS
Attorneys for Applicant(s)

By:

Waddell A. Biggart
Reg. No. 24,861

WAB:clf

ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

発明の背景

発明の分野

本発明は、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関し、特に詳しくは、氷雪路面での駆動性能および制動性能（以下、単に「氷雪性能」という）を改善し、特にはそれと共に耐摩耗性およびタイヤ製作時の加工性を著しく改善することのできるゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関する。

関連分野の説明

スパイクタイヤの規制に伴い、氷雪路面上を走行する際の氷雪性能を満足するスタッドレスタイヤの開発が強く要請され、タイヤのトレッドのパターンやトレッドゴム部材等に着目して、多くの検討がなされている。

タイヤトレッドゴム部材により氷雪性能の向上を図ったタイヤの例としては、トレッドに発泡ゴム層を設け、これに、天然ゴム／ポリブタジエンゴム、カーボンブラックを主として配合したゴムを使用した、いわゆる発泡タイヤ（特開昭62-283001号公報）が知られている。この発泡タイヤは、優れた氷雪性能を有するとともに、このタイヤを製造する際の加硫時における加硫反応と発泡反応とのコントロールという技術的難題をクリアした優れた技術である。

この発泡タイヤにおいて、耐摩耗性を改良するには、トレッドにおけるポリブタジエンゴムの配合量を多くすることが望ましいが、ポリブタジエンゴムは耐ウェットスキット性能を低下させるという特性を有する。この問題を解決するため、特開平7-258469号公報において、充填材としてカーボンブラックシリカを併用する技術が提案された。

しかしながら、シリカは、その表面官能基であるシラノール基の水素結合により粒子同士が凝集する傾向にあり、ゴム中へのシリカ粒子の分散性を良くするためにには、混練り時間を長くする必要がある。また、ゴム中へのシリカ粒子の分散が不十分であるとゴム組成物のムーニー粘度が高くなり、押し出しなどの加工性に劣るなどの問題を生じる。

さらに、シリカ粒子の表面が酸性であることから、ゴム組成物を加硫する際に

、加硫促進剤として使用される塩基性物質を吸着し、加硫が十分に行われず、弾性率が上がらないという問題もあった。

これらの問題点を解消するために、各種シランカップリング剤が開発され、例えば、特公昭50-29741号公報にシランカップリング剤を補強材として用いることが記載されている。しかし、このシランカップリング剤系補強材によってもゴム組成物の破壊特性、作業性および加工性を高水準なものとするには尚不十分であった。また、特公昭51-20208号公報等にシリカーシランカップリング剤を補強材として用いたゴム組成物が記載されている。このようなシリカーシランカップリング剤系補強によると、ゴム組成物の補強性が著しく改善でき、破壊特性を向上させることができるが、ゴム組成物の未加硫時の流動性が著しく劣り、作業性および加工性の低下をもたらすという欠点があった。

このようなシランカップリング剤使用による従来技術の欠点は、次の様なメカニズムに起因する。即ち、ゴムの練り温度が低いと、シリカ表面のシラノール基とシランカップリング剤が十分に反応せず、その結果、十分な補強効果が得られない。また、シリカのゴム中への分散が悪く、シリカ配合ゴムの長所である低発熱性の悪化を招くことになる。さらに、シリカ表面のシラノール基とシランカップリング剤との間で一部反応して生成したアルコールが練り温度が低いために完全に揮発せず、押出し工程でゴム中に残在したアルコールが気化し、ブリスターを発生させてしまうことになる。

一方、練り温度が150°C以上の高温練りを行うと、シリカ表面のシラノール基とシランカップリング剤が十分に反応し、その結果、補強性が向上する。また、シリカのゴム中への分散も改良され、低発熱性の練りゴムが得られかつ押出し工程におけるブリスターの発生も抑えられる。しかし、この温度領域では、練り時にシランカップリング剤に由来するポリマーのゲル化が同時に起こり、ムーニー粘度が大幅に上昇してしまい、実際には後工程での加工を行うことが不可能となる。

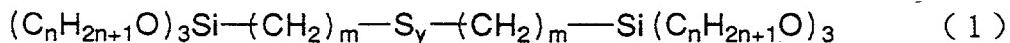
従って、シリカにシランカップリング剤を併用する場合には、150°Cより低い低温練りを多段階で行うことが必要であり、生産性の著しい低下は避けられないのが現状である。また、かかる低温練りを行うと、シリカおよびカーボンプラ

ックのゴム中への分散が十分ではなく、耐摩耗性に劣ることになる。

発明の概要

そこで本発明の目的は、氷雪性能を改善すると共に、耐摩耗性およびタイヤ製作時の加工性を著しく改善することのできるゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

上記課題を解決するために、本発明のゴム組成物は、少なくともポリブタジエンゴム 15 重量%を含むジエン系ゴム 100 重量部に対し、シリカ 10 ~ 80 重量部、好ましくは 15 ~ 60 重量部と、該シリカの量に対し、下記一般式（1）



（式中、n は 1 ~ 3 の整数、m は 1 ~ 9 の整数、y は 1 以上の正数で分布を有する）で表されるシランカップリング剤であって、全ポリスルフィドシランに対してトリスルフィドシラン含有量が 20 % 以上であり、かつ y が 5 以上の高ポリスルフィドシラン含有量が 50 % 以下であるシランカップリング剤 1 ~ 20 重量%、好ましくは 3 ~ 15 重量と、が配合されてなり、かつ加硫後において独立気泡を有することを特徴とするものである。

前記ジエン系ゴムは、天然ゴム及び合成イソプレンゴムからなる群より選択される少なくとも 1 種のゴム成分 20 ~ 80 重量部と、シス -1, 4 - ポリブタジエンゴム 80 ~ 20 重量部とからなることが好ましく、また加硫後における発泡率が 2 ~ 50 % であることが好ましい。

また、前記一般式（1）で示されるポリスルフィドシランカップリング剤分子中のトリスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して 30 % 以上であり、かつ y が 5 以上の高ポリスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して 40 % 以下であることが好ましい。

さらに、本発明のゴム組成物には、ジエン系ゴム 100 重量部に対し、105 m^2/g 以上の窒素吸着比表面積 (N₂ SA) と 110 m³/100 g 以上のジブチルフタレート吸油量 (DBP) とを有するカーボンブラックが 5 ~ 50 重量

部含まれていることが好ましく、さらには前記カーボンブラックの配合量とシリカ配合量との合計量がジエン系ゴム100重量部に対して80重量部以下であり、かつカーボンブラック配合量とシリカ配合量との重量比が1:0.5~1:1.5であることが好ましく、1:0.5~1:7であることがより好ましい。

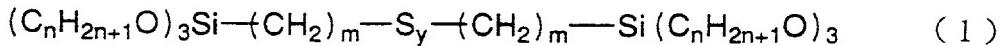
また、本発明は、前記ゴム組成物が、タイヤトレッドに用いられていることを特徴とする空気入りタイヤに関する。

好ましい実施の形態の説明

本発明のゴム組成物のゴム成分としては、少なくともポリブタジエンゴム15重量%を含むジエン系ゴムが使用される。他のジエン系ゴムとしては、スチレンブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、天然ゴム、ポリイソプレンゴム等が用いられる。氷雪性能の面から、天然ゴムおよび/または合成イソプレンゴム20~80重量部と、シマー1,4-ポリブタジエンゴム80~20重量部とのブレンドを使用することが好ましい。

本発明において使用するシリカは、沈降法による合成シリカが用いられる。具体的には、日本シリカ工業(株)製のニップシールAQ、ドイツデグサ社製のULTRASIL VN3、BV3370GR、ローヌ・プーラン社製のRP1165MP、Zeosil 165GR、Zeosil 175MP、PPG社製のHisil233、Hisil210、Hisil255等(いずれも商品名)が挙げられるが、特に限定するものではない。かかるシリカはジエン系ゴム100重量部に対し10~80重量部、好ましくは15~60重量部用いられる。シリカの量が10重量部未満では耐ウェットキッド性能に劣り、一方80重量部を超えるとゴム組成物が硬くなり過ぎ、氷雪性能に劣る。

本発明において使用するシランカップリング剤は、下記一般式(1)、



(式中、nは1~3の整数、mは1~9の整数、yは1以上の正数で分布を有する)で表されるシランカップリング剤であって、全ポリスルフィドシランに対してトリスルフィドシラン含有量が20%以上、好ましくは30%以上であり、かつyが5以上の高ポリスルフィドシラン含有量が50%以下、好ましくは40%

以下であることが要求される。このシランカップリング剤を用いることにより、
150°C以上の高温練りにおいてポリマーのゲル化に対する抑制効果が得られ、
ムーニー粘度の上昇による生産性の低下を防ぐことができる。

かかるシランカップリング剤の配合量はシリカ重量に対し1～20重量%、好
ましくは3～15重量%である。シランカップリング剤の配合量が1重量%未満
では、カップリング効果が小さく、一方、20重量%超過ではポリマーのゲル化
を引き起こし、好ましくない。

本発明のゴム組成物の特性を活かす上で、マスター バッチ化の際の練り温度は
150°C以上180°C以下が好ましい。練り温度が150°Cより低いとシランカ
ップリング剤が十分に反応せず、また押出し時にブリスターが発生し、一方、1
80°Cより高いとやはりポリマーのゲル化が起こり、ムーニー粘度が上昇して加
工上、好ましくない。

本発明のゴム組成物において、何故150°C以上の練り温度においてもポリマ
ーのゲル化が起こらず、耐摩耗性が改良されるのかの作用機構を以下に推察およ
び検討結果に基づき説明する。

タイヤ業界で一般的に使用されているシランカップリング剤（商品名：S i 6
9、ドイツデグサ社製）に150°Cで2時間オーブン中に熱履歴を与える、冷却
後、高速液体クロマトグラフィーにより分析を行ったところ、分子中に-S-
以上の長鎖イオウを有する成分は、オリジナル製品と比較して減少し、遊離イオ
ウおよび-S-以下の短鎖イオウを有する成分が増加することが確認された。
つまり、高温の熱履歴を受けることにより、分子中に-S-以上の長鎖イオウ
を有する成分は分解したものと考えられる。かかる分解の際、ラジカルが発生し
たり、あるいは分解物がイオウ供給体として働くために、高温練りにおいてポリ
マーのゲル化が引き起こされると予想される。そこで、シランカップリング剤に
含まれる、分子中に長鎖イオウを有する成分を予め少なくすれば、150°C以上
の高温練りにおいてポリマーのゲル化が抑制されるとの推察の下に鋭意検討した
結果、分子中に種々の長さの連鎖イオウを有する成分中の短鎖イオウ成分の割合
を所定以上にしたところ、実際にポリマーのゲル化が抑制され、しかも高温で練
られるためにシリカ表面のシラノール基とシランカップリング剤との反応が十分

に起こりゴム中へのシリカの分散性が改良され、耐摩耗性が改良されることがわかった。

本発明のゴム組成物における充填材として、シリカと共にカーボンブラックも用いることができる。このカーボンブラックとしては、窒素吸着比表面積 (N_2 SA) が $105\text{ m}^2/\text{g}$ 以上を有し、ジブチルフタレート吸油量 (D B P) が $110\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上を有するものが好適に使用される。かかるカーボンブラックの具体例として、S A F、I S A F - H M、I S A F - H S 級等のものを挙げることができる。カーボンブラックの配合量は、ジエン系ゴム 100 重量部に対して 5~50 重量部、好ましくは 5~40 重量部である。カーボンブラックの配合量が 5 重量部未満ではゴムの強度が低く、耐摩耗性にも劣り、一方 50 重量部を超えるとゴムの硬度が上がり過ぎ、氷雪性能が十分ではなくなる。

なお、D B P は A S T M D 2 4 1 4 - 9 3 に、また N_2 SA は A S T M D 4 8 2 0 に夫々準拠して求められる。

カーボンブラックの配合量とシリカ配合量の関係は、これらの配合量の合計がジエン系ゴム 100 重量部に対して、好ましくは 80 重量部以下であり、かつカーボンブラック配合量とシリカ配合量の重量比が、好ましくは $1:0.5 \sim 1:1.5$ 、さらに好ましくは $1:0.5 \sim 1:7$ である。カーボンブラックの配合量が少な過ぎると発泡層の破壊強度が低下し、逆に多過ぎると耐ウェットキッド性能が低下することになる。

本発明に於けるゴム組成物を発泡させるために使用し得る発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、芳香族スルホニルヒドラジド化合物、例えば、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、オキジビスベンゼンスルホニルヒドラジド等を挙げることができる。あるいはまた、発泡剤を用いることなく、ガスの高圧ミキシングによるものであってもよい。

本発明のゴム組成物の加硫後の発泡率は 2~50% の範囲内であることが好ましい。発泡率が 2% 未満では氷路上におけるゴム表面上の除水効果が現れないため、氷雪性能の改善が観られない。一方 50% 超過では耐久性、耐摩耗性を悪化させるため、好ましくない。

本発明のゴム組成物には、これら以外に通常使用されている老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤等の配合剤を配合することができ、必要に応じて炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ガラス纖維、水酸化アルミニウム、クレー、ウイスカーカーなどの充填材を添加することもできる。

本発明の空気入りタイヤは、上述したゴム組成物をタイヤトレッド部分に用いるが、例えばトレッドが2層からなる、所謂キャップ・ベース構造をとる場合には、トレッドキャップのみに用いてよい。

実施例

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

下記の表2および表3に示す配合内容で各種ゴム組成物を調製した。なお、かかる配合に用いた各種シランカップリング剤は次式、

$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3-Sy-(CH_2)_3Si(C_2H_5O)_3$

で表され、この式中の $-Sy-$ が下記の表1に示す分布関係にある。表1に示す各連鎖イオウ成分($-Sy-$)の分布割合は、以下に具体的に示す高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析法により求められたピーク面積(%)より算出した。

HPLC分析の条件

HPLC：(株)東ソー製 HLC-8020

UV検出器：(株)東ソー製 UV-8010(254nm)

レコーダー：(株)東ソー製 スーパーシステムコントローラーSC-8010

カラム：(株)東ソー製 TSKgel ODS-80TM CTR(内径：4.6mm, 長さ：10cm)

測定温度：25°C

サンプル濃度：6mg/10ccアセトニトリル溶液

試料注入量：20μl

溶出条件：流量1cc/min

アセトニトリル：水=1:1の混合溶液にて2分間溶出し、その後18分間かけてアセトニトリルが100%になるようにグラジェントをかけて溶出した。

表 1

	- S ₂ -	- S ₃ -	- S ₄ -	- S ₅ -	- S ₆ -	- S ₇ -	- S ₈ -	- S ₉ -	- S ₅ - 以上
サンプルA * 1	2.53	15.85	23.77	24.27	18.33	10.24	3.83	1.18	57.85
サンプルB	7.16	30.33	29.38	18.29	8.24	3.28	0.96	2.36	33.13
サンプルC	17.64	44.14	23.40	8.49	1.92	1.06	3.37	0	14.83
サンプルD	8.1	59.0	18.7	14.2	0	0	0	0	14.2
サンプルE	11.1	62.8	26.1	0	0	0	0	0	0
サンプルF	97.3	2.7	0	0	0	0	0	0	0

表 1 中のサンプルA～Fは、以下のようにして入手した。

サンプルA

ドイツデグサ社製 Si 6 9

サンプルB およびC

特開平7-228588号公報記載の方法に従い、無水硫化ナトリウムと硫黄を以下のモル比により合成した。

サンプルB 1 : 2

サンプルC 1 : 1. 5

サンプルD

表 1 に示すポリスルフィド分布を有するサンプルB 506 g (1 モル) を 1 リットルフラスコに量り採り、トリエチルホスファイト 78.7 g (0.3 モル) を滴下ロートより 2 時間かけてフラスコを攪拌しながら滴下した。この間、内温は 25 °C から 50 °C まで上昇した。そのまま 3 時間攪拌し、ガスクロマトグラフィーで確認したところ、トリエチルホスファイトに由来するピークは消失しており、反応が進行したことが確認された。このようにして得られた組成物中のポリスルフィド分布の液体クロマトグラフィーによる測定結果は表 1 に示す通りであ

り、高ポリスルフィド部分が選択的に反応したことが確認された。

サンプルE

表1に示すポリスルフィド分布を有する平均テトラスルフィドシラン（サンプルA）（ドイツデグサ社製Si69）538g（1モル）を1リットルフラスコに量り取り、トリエチルホスファイト166.2g（1モル）を滴下ロートより2時間かけてフラスコを攪拌しながら滴下した。この間、内温を50°C以下に保つためにフラスコを水冷した。次いで、40～50°Cで3時間加熱攪拌した後、同様にしてサンプルEを得た。

サンプルF

特開平8-259739号公報記載の方法に従い、合成した。

得られたサンプルを用いて、実施例および比較例の各種ゴム組成物を調製し、これらをタイヤサイズ185/60R14の乗用車用空気入りタイヤのトレッドに適用して、各種タイヤを試作した。

得られたゴム組成物について下記の評価方法により、ムーニー粘度を評価した。また、試作タイヤについて下記の方法により発泡率Vs、氷雪性能（ICEμ）及び耐摩耗性を評価した。

(1) ムーニー粘度

JIS K6301に準拠して、予熱1分、測定4分、温度130°Cにて測定し、比較例1を100とした指数で表わした。指数の値が小さい程、ムーニー粘度が低く、加工性に優れている。

(2) 発泡率Vs

発泡率Vsは次式(A)で表される。

$$Vs = \{ (\rho_0 - \rho_g) / (\rho_1 - \rho_g) - 1 \} \times 100 (\%) \quad (A)$$

(式中、 ρ_1 は発泡ゴムの密度(g/cm³)、 ρ_0 は発泡ゴムの固相ゴム部の密度(g/cm³)、 ρ_g は発泡ゴムの気泡内のガス部の密度(g/cm³)である。)

ところで、気泡内のガス部の密度 ρ_g は極めて小さく、ほぼ零に近く、かつ固相ゴム部の密度 ρ_0 に対して極めて小さいので、上記式(A)は、下記の式、

$$Vs = \{ (\rho_0 / \rho_1) - 1 \} \times 100 (\%) \quad (B)$$

とほぼ同等となる。

従って、発泡率 V_s は、試験タイヤのトレッドの発泡ゴム層からブロック状の使用を切り出し、試料の密度 ρ_1 (g/cm^3) を測定し、一方無発泡ゴム（固相ゴム）の密度 ρ_0 を測定し、前記式（B）に従い求めた。

（3）氷雪性能

氷雪性能はその指標として、氷上制動性能で表す。各試験タイヤ 4 本を排気量 2000 cc の乗用車に装着し、氷の温度 -2 °C の氷上で制動性能を測定した。シリカを用いない発泡タイヤ（比較例 1）の場合を 100 として指數表示した（ICE μ 指数）。数値が大きい程、制動性能が良好であることを示す。

（4）耐摩耗性

各試験タイヤ 4 本を排気量 2000 cc の乗用車に装置し、約 30,000 km 走行後、残溝深さを測定し、次式、 $\{(\text{試験タイヤの走行距離 (km)}) / (\text{初期溝深さ} - \text{走行後残溝深さ (mm)})\} / \{(\text{比較例 1 のタイヤの走行距離 (km)}) / (\text{初期溝深さ} - \text{比較例 1 のタイヤの走行後残溝深さ (mm)})\}$ より求めた。数値が大きい程耐摩耗性が良好である。

得られた結果を下記の表 2 および表 3 に併記する。

表 2

		比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	比較 例5	実施 例5	実施 例6	比較 例6	実施 例7
配合内容 (重量部)	天然ゴム	100	70	70	70	70	70	70	70	80	20	90	10	
	ポリブタジエンゴム*1	—	30	30	30	30	30	30	30	30	20	80	10	90
	カーボンブラック*2	50	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	シリカ*3	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	シランカップリング剤	種	—	A	A	A	B	C	D	E	F	C	C	C
		量	—	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	アロマティックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤*4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	亜鉛華	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	加硫促進剤MBTS*5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	加硫促進剤CBS*6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	発泡剤DNPT*7	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	マスター バッチ 温度(°C)	153	142	154	165	164	166	162	163	165	164	161	163	162
評価	発泡率 (%)	24.3	22.8	23.1	23.4	22.3	22.9	22.8	22.0	22.8	21.2	21.5	25.4	20.8
	ムーニー粘度(指数)	100	105	118	177	91	91	88	92	88	84	97	78	109
	ICE μ 指数	100	112	112	—	111	110	112	110	98	104	116	100	119
	耐摩耗指数	100	84	97	—	115	111	110	113	84	106	129	95	134

マスター バッチ 温度 : 混練り直後のマスター バッチ の 実測 温度

表中、比較例4については、ムーニー粘度が高すぎ、ゴムの押出しができず、タイヤを作製することができなかった。

表 3

		実施 例8	比較 例7	実施 例9	実施 例10	実施 例11	
配合 内容 (重量部)	天然ゴム	70	70	60	60	70	
	ポリブタジエン ゴム*1	30	30	40	40	30	
	カーボンブラック *2	5	5	25	25	25	
	シリカ*3	70	90	35	35	35	
	シランカップ リング剤	種 量	C 7.0	C 9.0	C 3.5	C 5.5	C 1.0
	アロマティック オイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	老化防止剤*4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	亜鉛華	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	加硫促進剤 MBTS*5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	加硫促進剤 CBS*6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	発泡剤DNPT*7	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	マスターbatch 温度(°C)	166	172	162	164	162	
評 価	発泡率(%)	19.8	18.3	21.8	23.2	19.2	
	ムーニー粘度(指数)	97	121	92	96	99	
	ICE μ 指数	110	106	114	116	108	
	耐摩耗指数	120	117	115	120	107	

マスターbatch温度：混練り直後のマスターbatchの実測温度

*1 UBE POL BR150L (宇部興産(株) 製)

*2 Seost 9H (東海カーボン(株) 製), N₂ SA: 142 m² / g

- D B P : 1 3 0 m l / 1 0 0 g (カタログ値)
- * 3 N i p s i l A Q (日本シリカ工業(株) 製)
 - * 4 N-イソプロピル-N' -フェニル-p-フェニレンジアミン
 - * 5 ジベンゾチアジルジスルフィド
 - * 6 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド
 - * 7 ジニトロソペントメチレンテトラミン

本発明のゴム組成物は特定のイオウ分布を有するシランカップリング剤を用いているので、150°C以上の高温練りにおいて、押出し工程におけるブリスターの発生が抑えられると同時に、シランカップリング剤によるポリマーのゲル化が抑制されるため、タイヤ製作時の加工性が著しく改善され、氷雪性能、耐摩耗性に優れた各種空気入りタイヤに広く利用される。

クレーム

1. 少なくともポリブタジエンゴム 15 重量%を含むジエン系ゴム 100 重量部に対し、シリカ 10 ~ 80 重量部と、該シリカの量に対し、下記一般式（1）、



（式中、n は 1 ~ 3 の整数、m は 1 ~ 9 の整数、y は 1 以上の正数で分布を有する）で表されるシランカップリング剤であって、全ポリスルフィドシランに対してトリスルフィドシラン含有量が 20 %以上であり、かつ y が 5 以上の高ポリスルフィドシラン含有量が 50 %以下であるシランカップリング剤 1 ~ 20 重量%と、が配合されてなり、かつ加硫後において独立気泡を有するゴム組成物。

2. 前記ジエン系ゴムが天然ゴム及び合成イソプレンゴムからなる群より選択される少なくとも 1 種のゴム成分 20 ~ 80 重量部と、シス-1, 4-ポリブタジエンゴム 80 ~ 20 重量部とからなるクレーム 1 のゴム組成物。

3. 前記シリカの配合量がジエン系ゴム 100 重量部に対して 15 ~ 60 重量部であるクレーム 1 のゴム組成物。

4. 加硫後における発泡率が 2 ~ 50 %であるクレーム 1 のゴム組成物。

5. 前記シランカップリング剤の配合量がシリカの量に対して 3 ~ 15 重量%であるクレーム 1 のゴム組成物。

6. 前記一般式（1）で示されるポリスルフィドシランカップリング剤分子中のトリスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して 30 %以上であり、かつ y が 5 以上の高ポリスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して 40 %以下であるクレーム 1 のゴム組成物。

7. ジエン系ゴム100重量部に対し、 $105\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の窒素吸着比表面積（N₂ SA）と $110\text{ m}^1/100\text{ g}$ 以上のジブチルフタレート吸油量（DBP）とを有するカーボンブラックが5～50重量部含まれているクレーム1のゴム組成物。

8. 前記カーボンブラックの配合量とシリカ配合量との合計量がジエン系ゴム100重量部に対して80重量部以下であり、かつカーボンブラック配合量とシリカ配合量との重量比が1：0.5～1：1.5であるクレーム7のゴム組成物。

9. 前記カーボンブラック配合量とシリカ配合量との重量比が1：0.5～1：7であるクレーム8のゴム組成物。

10. クレーム1のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。

11. クレーム2のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。

12. クレーム4のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。

13. クレーム6のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。

14. クレーム7のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。

15. クレーム 8 のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。

開示のアブストラクト

本発明は少なくともポリブタジエンゴム 15重量%を含むジエン系ゴム 100重量部に対し、シリカ 10～80重量部と、特定のシランカップリング剤、イオウ分布を特定したポリスルフィド構造を有するビスー（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィド、をシリカの量に対し 1～20重量%と、が配合されてなり、かつ加硫後において独立気泡を有するゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供する。このゴム組成物はタイヤ製作時の加工性が良好で、それを用いた空気入りタイヤは氷雪性能、耐摩耗性に優れている。